

(NKK・総合材料技術研究所) ○浅沼 稔*・有山 達郎・岡田 敏彦

(京浜製鉄所)

ねもと けんいち いえもと みこと
根本 謙一・家本 勅

1. 緒言

京浜製鉄所1高炉では廃プラスチックの有効活用を図るため、1996年10月より鉄鉱石還元剤としての廃プラスチック高炉吹込みを実施している。リサイクルされている廃プラスチックは塩化ビニル(PVC)以外の産業廃棄物系プラスチックである。塩化ビニルの脱塩素反応についてはエクストルーダー方式等種々の報告がある¹⁾。本報では、塩化ビニルを含む一廃系プラスチックおよび産廃系PVCのリサイクルを目的として実施された塩化ビニル脱塩素技術の開発結果について報告する。

2. 脱塩素プロセスの考え方

塩化ビニル脱塩素プロセスを開発する上で、以下の点を考慮した。

- ・塩化ビニル樹脂は加熱に伴い、軟化熔融し、粒子同士及び装置への融着、付着が起き、この現象は粒子内部の脱塩化水素反応を阻害するため、融着防止可能な方式とする。
- ・発生ガス処理設備を軽減する。
- ・塩化ビニルからタール成分の発生を最小とする。
- ・発生する塩化水素による腐食条件を回避。

以上の課題から、Fig.1に示すように融着を回避するために粒子に常に運動エネルギー(攪拌等)を与えるロータリーキルン方式とし、排ガス処理設備を軽減するために間接加熱方式を採用した。また、脱塩素反応に最適な温度を長く維持するために並流方式とした。加熱時の塩化ビニル凝集、装置への付着

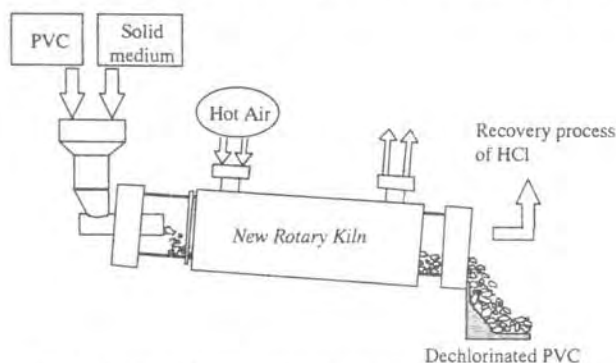


Fig. 1 Outline of PVC dechlorination process

を防止するために塩化ビニルと比重の近い製鉄所内資源(コークス)を固体媒体に用いた。脱塩素後の塩化ビニル樹脂は高炉原料として利用し、脱塩素により発生する塩化水素は塩酸として利用する。

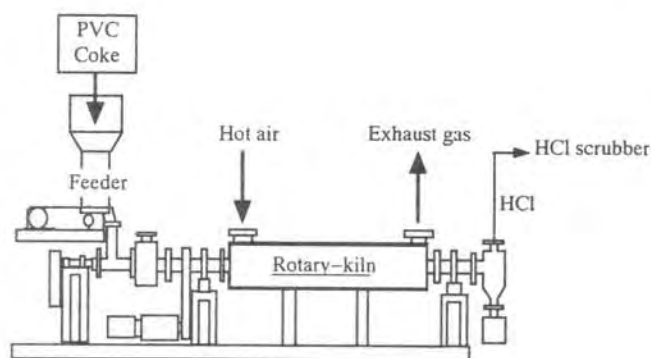


Fig. 2 Experimental apparatus

3. 実験

Fig.2に示す小型外熱式ロータリーキルン装置(内管内径:100 mm 加熱有効長さ:1200 mm)により塩化ビニル脱塩素試験を実施した。設備は原料供給装置、キルン、排ガス処理設備からなる。試験条件は硬質塩化ビニル供給量:1.5kg/h、軟質塩化ビニル:1kg/h、PVC/Coke 重量比:1/1を基準として、キルン内に窒素を7Nm³/h通気するとともに、キルン出口ガスが所定の温度になるように加熱ガスを調整した。加熱ガスは熱風空気を用い、通常は500℃、90Nm³/hとした。また、キルン回転数及び傾斜角を変更し、材料のキルン内滞留時間を設定した。試験に用いた硬質塩化ビニル及び軟質塩化ビニルは板材及びフィルムを破碎処理したもので、粒径は硬質:2-4mm、軟質:6mmである。材料性状をTable 1に示す。

Table 1 Properties of PVC tested

	Component (wt%)		Elementary analysis (wt%)					
	PVC	Ash	Cl	C	H	N	S	O
Rigid PVC	90.55	2.59	50.12	41.93	5.36	—	—	—
Soft PVC	74.69	0.31	41.00	47.80	6.30	0.20	0.15	4.30

塩化ビニルからの熱分解ガスを採取、分析するとともに脱塩素樹脂中の塩素濃度を定量し、脱塩素率等を求めた。

*〒721-8510 福山市鋼管町1番地

Tel: 0849-45-4140 Fax: 0849-45-3840

E-mail: masanuma@lab.fukuyama.nkk.co.jp

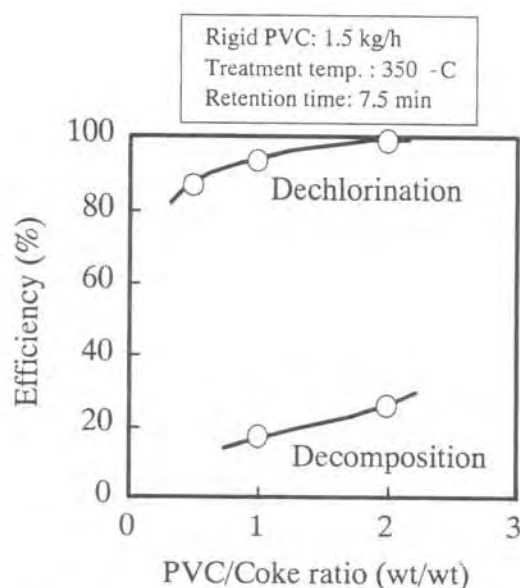


Fig. 3 Influence of PVC/Coke ratio

結果と考察

4-1. PVC/Coke 比

Fig. 3 に硬質 PVC/Coke 比を変えたときの脱塩素率及び分解率((1-残留炭素/供給塩化ビニル中炭素)×100)を示す。PVC/Coke 比が高くなるに従い、脱塩素率は向上するものの分解率が増加した。PVC/Coke 比増により排出樹脂の塊状化が認められ、さらに PVC/Coke 比=4/1 で試験を実施した場合にはそれが顕著となり塊状物中心には未反応の塩化ビニルが観察された。また、キルン内管への塩化ビニルの付着が顕著となり、試験継続が不可能となった。塩化水素以外の分解生成物としてはベンゼンが主であり、トルエン、低級炭化水素及びタール成分が検出された。高 PVC/Coke 比による分解率の増加は塩化ビニル近傍のコークスが少ないために塩化ビニルへの局所的な熱供給のためと考えられる。

硬質塩化ビニル脱塩素後の樹脂は塩化水素の脱

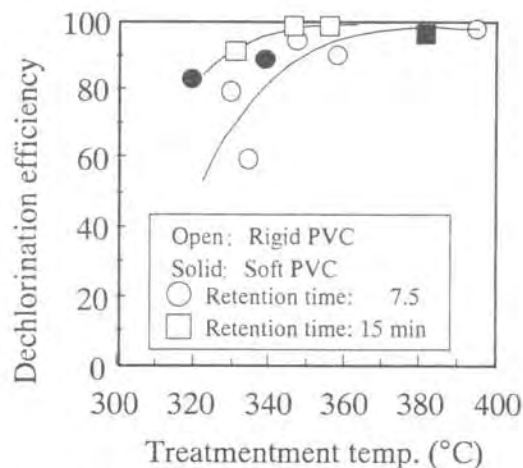


Fig. 4 Effect of treatment temp. on dechlorination reaction.

離に伴い発泡した状態であった。また、軟質塩化ビニルの場合においても、硬質塩化ビニルと同程度の粒子が排出された。PVC/Coke 比=3/1 であれば、キルン内壁には塩化ビニルの付着は認めらず、コークスが有効に働くものと考えられる。

4-2. 処理温度及び滞留時間の影響

Fig.4 に処理温度と脱塩素率の関係を示す。処理温度はキルン出口ガス温度とした。処理温度の増加及び滞留時間増加に伴い、脱塩素率は向上した。処理温度 350°C、滞留時間: 15min の条件で、硬質及び軟質塩化ビニルとも 95%以上の脱塩素率が得られた。但し、高い処理温度ほど分解生成物が増加傾向となった。

4-3. 分解生成物

Fig. 5 には硬質塩化ビニルを用いたときの滞留時間と発生ガス中(HCl+分解生成物)に占める分解生成物濃度を示す。主分解生成物はベンゼンで、C₁-C₄ 低級炭化水素であった。また、エチルベンゼン、ナフタレン等の芳香族炭化水素がタール成分として微量検出された。分解生成物量は滞留時間増加に伴い、増加した。これは脱塩素率の向上に伴い、脱塩素樹脂の分解が容易となったためと推定される。

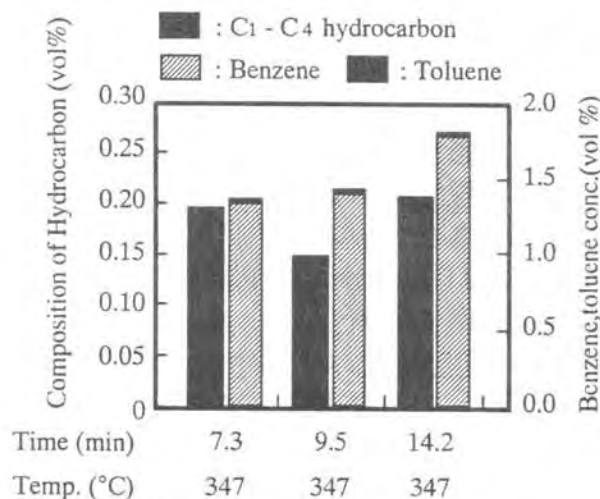


Fig. 5 Influence of retention time

5. 結言

本報告による脱塩素プロセスを用いれば、高効率で塩化ビニルより塩素を除去することができ、高炉での一廃系プラスチック及び産廃系塩化ビニルの利用が可能となる。なお、塩化ビニル環境協議会、社団法人プラスチック処理促進協会との共同研究で 1000t/y の実証試験を実施中である。

参考文献

- 1) 例えば、戸塚ら資源環境対策, vol33, No.4, 80, 1997